



IP SERVICES



Home IP Services PATENTSCOPE® Patent Search



Search result: 1 of 1

**(WO/2000/052062) CATALYST COMPOSITION**

Biblio. Data	Description	Claims	National Phase	Notices	Documents
--------------	-------------	--------	----------------	---------	-----------

**Latest bibliographic data on file with the International Bureau**

**Pub. No.:** WO/2000/052062      **International Application No.:** PCT/JP2000/001188  
**Publication Date:** 08.09.2000      **International Filing Date:** 01.03.2000  
**Chapter 2 Demand Filed:** 01.03.2000

**IPC:** C08F 136/06 (2006.01), C08F 236/10 (2006.01)

**Applicants:** RIKEN [JP/JP]; 2-1, Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-0198 (JP) (*All Except US*).  
 KAITA, Shojiro [JP/JP]; (JP) (*US Only*).  
 HOU, Zhaomin [CN/JP]; (JP) (*US Only*).  
 WAKATSUKI, Yasuo [JP/JP]; (JP) (*US Only*).

**Inventors:** KAITA, Shojiro; (JP).  
 HOU, Zhaomin; (JP).  
 WAKATSUKI, Yasuo; (JP).

**Agent:** IMAMURA, Masazumi et al.; 5th Floor, KRF Bldg., 5-5, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-0031 (JP).

**Priority Data:** 11/57073 04.03.1999 JP  
 11/241737 27.08.1999 JP  
 11/251076 06.09.1999 JP

**Title:** CATALYST COMPOSITION

**Abstract:** A catalyst composition for use in the polymerization of a conjugated diene or the copolymerization of a conjugated diene with an aromatic vinyl compound, which comprises (A) a metallocene-type complex of a rare earth metal compound (a samarium complex, etc.) and (B) an ionic compound comprising a non-coordinating anion and a non-coordinating cation (triphenylcarbonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, etc.) and/or an aluminoxane. The catalyst is useful for producing a polymer which has a microstructure having a high cis-1,4 structure content and has a narrow molecular-weight distribution.

**Designated States:** KR, US.  
 European Patent Office (EPO) (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Publication Language:** Japanese (JA)

**Filing Language:** Japanese (JA)



(51) 国際特許分類7 C08F 4/54, 4/52, 136/06, 236/10	A1	(11) 国際公開番号  (43) 国際公開日	WO00/52062 2000年9月8日(08.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01188		(74) 代理人 今村正純, 外(IMAMURA, Masazumi et al.) 〒104-0031 東京都中央区京橋1丁目5番5号 KRFビル5階 Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 2000年3月1日(01.03.00)		(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(30) 優先権データ 特願平11/57073 特願平11/241737 特願平11/251076	JP JP JP	(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 理化学研究所(RIKEN)[JP/JP] 〒351-0198 埼玉県和光市広沢2番1号 Saitama, (JP)	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 会田昭二郎(KAITA, Shojiro)[JP/JP] 〒351-0115 埼玉県和光市新倉1-26-47-C207 Saitama, (JP) 侯 召民(HOU, Zhaomin)[CN/JP] 若槻康雄(WAKATSUKI, Yasuo)[JP/JP] 〒351-0198 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内 Saitama, (JP)		(73) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: CATALYST COMPOSITION

(54) 発明の名称 触媒組成物

(57) Abstract

A catalyst composition for use in the polymerization of a conjugated diene or the copolymerization of a conjugated diene with an aromatic vinyl compound, which comprises (A) a metallocene-type complex of a rare earth metal compound (a samarium complex, etc.) and (B) an ionic compound comprising a non-coordinating anion and a non-coordinating cation (triphenylcarbonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, etc.) and/or an aluminoxane. The catalyst is useful for producing a polymer which has a microstructure having a high cis-1,4 structure content and has a narrow molecular-weight distribution.

(57)要約

共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合のための触媒組成物であって、下記の成分：(A)希土類金属化合物のメタロセン型錯体（サマリウム錯体など）、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物（トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど）及び／又はアルミノキサンを含む組成物。ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造するための重合用触媒として有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スードан
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英國	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴー
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	共和国		TT	トリニダッド・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジエール	YU	ユーゴースラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

## 触媒組成物

## 技術分野

本発明は共役ジエン重合用の触媒組成物及び該触媒組成物に含まれる助触媒、並びに該触媒組成物を用いた共役ジエン重合体の製造方法及び該製造方法により得られる新規な共役ジエン重合体に関するものである。

また、本発明は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合用の触媒組成物及び該触媒組成物に含まれる助触媒、並びに該触媒組成物を用いて共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合体を製造する方法及び該製造方法により得られる新規な共重合体に関するものである。

## 背景技術

共役ジエン類の重合触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的・機械的特性において高性能化された共役ジエン重合体を得る目的で、高いシス1,4結合含有率を与える数多くの重合触媒が研究・開発されてきた。例えば、ニッケル、コバルト、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知であり、それらのうちのいくつかは、すでにブタジエン、イソプレン等の重合触媒として工業的に広く用いられている(End. Ing. Chem., 48, 784, 1956; 特公昭37-8198号公報参照)。

更に高いシス1,4結合含有率および優れた重合活性を達成すべく、希土類金属化合物と第I~III族の有機金属化合物からなる複合触媒系が研究・開発され、高立体特異性重合の研究が盛んに行われるようになった(Makromol. Chem. Suppl., 4, 61, 1981; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3345, 1980; 独国特許出願2,848,964号; Sci. Sinica., 2/3, 734, 1980; Rubber Chem. Technol., 58, 117, 1985などを参照)。これらの触媒系の中で、ネオジウム化合物と有機アルミニウ

ム化合物を主成分とする複合触媒が高いシス 1,4 結合含有率と優れた重合活性を有することが確認され、ブタジエン等の重合触媒としてすでに工業化されている (Macromolecules, 15, 230, 1982; Makromol. Chem., 94, 119, 1981 を参照)。

近年の工業技術の進歩に伴い、高分子材料に対する市場要求はますます高度なものとなっており、更に高い熱的特性(熱安定性等)・機械的特性(引張り弾性率、曲げ弾性率等)を有する高分子材料の開発が強く望まれるようになってきた。この課題を解決するための有力な手段の一つとして、共役ジエン類に対し高い重合活性を有する触媒を用いて、ミクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造する試みがなされている。しかしながら、従来、このような特徴を有する重合体を製造する方法は知られていない。

一方、共役ジエン類と芳香族ビニル化合物を共重合するための触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的・機械的特性において高性能化された共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合体を得る目的で、高いシス 1,4 結合含有率に制御されるような共重合触媒が研究・開発してきた。

例えば、ニッケル、コバルト、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系や(工業化学雑誌, 72, 2081, 1969; Plast. Kautsch., 40, 356, 1993; Makromol. Chem. Phys., 195, 2623, 199など)を参照)、ネオジウム、ガドリニウム等の希土類金属化合物を主成分とする複合触媒系(Macromol. Rapid Commun. 16, 563, 1992; J. Polym. Sci., Part A; Polym. Chem., 32, 1195, 1994; Polymer, 37, 349, 1996)などが知られている。これらの触媒系では、ある程度高いシス 1,4 制御性を示すものの、高分子量で狭い分子量分布を有し、かつ共重合体中のモノマー組成がランダム性を示す重合体を製造することはできなかった。

## 発明の開示

本発明の課題は、共役ジエンの重合用触媒を提供することにある。より具体的には、ミクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を

有する重合体を製造するための重合用触媒を提供することにある。本発明の別の課題は、上記の特徴を有する重合体及びその製造方法を提供することにある。

また、本発明の別の課題は、共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合用触媒を提供することにある。より具体的には、ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が高く、かつ高分子量と狭い分子量分布を有する共重合体、好ましくは上記特徴を有するランダム共重合体を製造するための重合用触媒を提供することにある。本発明のさらに別の課題は、上記の特徴を有する共重合体及びその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、希土類金属メタロセン型の重合触媒と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサンを含む助触媒とを組み合わせた触媒組成物を用いることによって、共役ジエン類を効率よく重合することができること、及び上記の重合用触媒組成物を用いることにより、ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が極めて高く、しかも分子量分布が狭い共役ジエン重合体を製造できることを見出した。

また、本発明者らは、希土類金属メタロセン型の重合触媒と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサンを含む助触媒とを組み合わせた触媒組成物を用いることによって、共役ジエン類と芳香族ビニル化合物とを効率よく共重合することができること、及び上記の共重合用触媒組成物を用いることにより、共役ジエン類と芳香族ビニル化合物とを共重合させて、ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が極めて高く、しかも高分子量で分子量分布が狭い共重合体、好ましくは共重合体のモノマー組成がランダム性を示すランダム共重合体を製造できることを見出した。本発明はこれらの知見を基にして完成されたものである。

すなわち本発明は、共役ジエンの重合のための触媒組成物であって、下記の成分：(A)希土類金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサン、を含む組成物を提供

するものである。この発明の好ましい態様によれば、メタロセン型錯体がサマリウム錯体である上記触媒組成物；イオン性化合物がトリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである上記触媒組成物；及び、さらに周期律表第I～III族元素の有機金属化合物を含む上記触媒組成物が提供される。

また、別の観点からは、希土類金属化合物のメタロセン型錯体を含む共役ジエンの重合用触媒と共にもちいるための助触媒であって、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサンを含む助触媒が本発明により提供される。さらに別の観点からは、上記の重合用触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合する方法；及び、上記重合用触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合することにより得ることができる重合体が提供される。これらの発明に加えて、ミクロ構造におけるシス1,4構造の含有量が80 mol%以上、好ましくは90 mol%以上、より好ましくは95 mol%以上、特に好ましくは98 mol%以上であり、かつ分子量分布 M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が2.00以下、好ましくは1.80以下、より好ましくは1.60以下、さらに好ましくは1.40以下、特に好ましくは1.30以下である重合体が提供される。この重合体は、上記の重合用触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合することによって製造することができる。

本発明のさらに別の観点からは、共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合のための触媒組成物であって、下記の成分：(A)希土類金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサン、を含む組成物を提供するものである。この発明の好ましい態様によれば、メタロセン型錯体がサマリウム錯体である上記触媒組成物；イオン性化合物がトリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレートである上記触媒組成物；及び、さらに周期律表第Ⅰ～Ⅲ族元素の有機金属化合物を含む上記触媒組成物が提供される。

また、別の観点からは、希土類金属化合物のメタロセン型錯体を含む共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合用触媒と共にもちいるための助触媒であって、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサンを含む助触媒が本発明により提供される。さらに別の観点からは、上記の重合用触媒組成物の存在下で共役ジエンと芳香族ビニル化合物とを共重合する方法；及び、上記重合用触媒組成物の存在下で共役ジエンと芳香族ビニル化合物とを共重合することにより得ることができる共重合体が提供される。

これらの発明に加えて、ミクロ構造におけるシス1,4構造の含有量が80 mol%以上、好ましくは90 mol%以上、特に好ましくは95 mol%以上であり、分子量Mnが10,000以上、好ましくは20,000以上、より好ましくは50,000以上、特に好ましくは100,000以上であり、分子量分布Mw/Mnが2.50以下、好ましくは2.00以下、より好ましくは1.80以下、特に好ましくは1.50以下である共重合体が提供される。この共重合体は、上記の共重合用触媒組成物の存在下で共役ジエンと芳香族ビニル化合物とを共重合することによって製造することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

希土類金属化合物のメタロセン型錯体としては、例えば、

一般式(I) :  $R_aMX_b \cdot L_c$  又は

一般式(II) :  $R_aMX_bQX_b$

(式中、Mは希土類金属を示し；Rはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、又は置換フルオレニル基を示し；Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、又は炭素数1から20の炭化水素基を示し；Lはルイス塩基性化合物を示し；Qは周期律表第Ⅲ族元素を示し；aは1、2、又は3の整数を示

し；bは0、1、又は2の整数を示し；cは0、1、又は2の整数を示す)で示される2価又は3価の希土類金属化合物が挙げられる。

上記一般式(I)において、Mが示す希土類金属としては、周期律表中の原子番号57から71の元素を用いることができる。希土類金属の具体例としては、例えば、ランタニウム、セリウム、プラセオジム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミニウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムを挙げることができ、これらのうちサマリウムが好ましい。aが2である場合、2個のRは同一でも異なっていてもよい。同様に、b又はcが2である場合には、2個のX又はLはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基、又は置換フルオレニル基における置換基の種類、個数、及び置換位置は特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシリル基、フェニル基、ベンジル基などのほか、トリメチルシリル基などの珪素原子を含有する炭化水素基などを挙げることができる。RはXの一部と互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよく、また、Rどうしが互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよい。

置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、ベンジルシクロペンタジエニル基、ビニルシクロペンタジエニル基、2-メトキシエチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、tert-ブチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、フェニルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジ(tert-ブチル)シクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4-テトラメチルシクロペ

ンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1-エチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ベンジル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-フェニル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリメチルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリフルオロメチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。置換インデニル基の具体例としては、例えば、1,2,3-トリメチルインデニル基、ヘプタメチルインデニル基、1,2,4,5,6,7-ヘキサメチルインデニル基などが挙げられる。Rとしてはペンタメチルシクロペンタジエニル基が好ましい。

Xが表わすアルコキシド基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などの脂肪族アルコキシ基、フェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソブロビルフェノキシ基、2,6-ジネオベンチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソブロビルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-ネオベンチルフェノキシ基、2-イソブロビル-6-ネオベンチルフェノキシ基などのアリールオキシド基のいずれでもよいが、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基が好ましい。

Xが表わすチオラート基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオn-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオsec-ブトキシ基、チオtert-ブトキシ基などの脂肪族チオラート基、チオフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルチオフェノキシ基、2,6-ジイソブロビルチオフェノキシ基、2,6-ジネオベンチルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソブロビルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-チオネオベンチルフェノキシ基、2-イソブロビル-6-チオネオベンチルフェノキシ基、2,4,6-トリイソブロビルチオフェノキシ基などのアリールチオラート基のいずれでもよいが、2,4,6-トリイソブロビルチオフェノキシ基が好ましい。

アミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソブロピルアミド基などの脂肪族アミド基、フェニルアミド基、2,6-ジ-tert-ブチルフェニルアミド基、2,6-ジイソブロピルフェニルアミド基、2,6-ジネオベンチルフェニル

アミド基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基などのアリールアミド基のいずれでもよいが、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基が好ましい。

Xが表わすハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子のいずれでもよいが、塩素原子やヨウ素原子が好ましい。炭素数1から20の炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチルなどの直鎖又は分枝鎖の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トリル基、ナフチル基など芳香族炭化水素基、ベンジル基などのアラルキル基などのほか、トリメチルシリルメチル基、ビストリメチルシリルメチル基などのケイ素原子を含有する炭化水素基であってもよい。これらのうち、メチル基、エチル基、イソブチル基、トリメチルシリルメチル基などが好ましい。Xとしては、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1から20の炭化水素基が好ましい。

Lが示すルイス塩基性化合物としては、対電子をもって金属に配位できるルイス塩基性の化合物であれば特に限定されず、無機化合物又は有機化合物のいずれであってもよい。ルイス塩基性化合物として、例えば、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物、アミン化合物、ホスфин化合物、シリルオキシ化合物などを用いることができるが、これらに限定されることはない。一般式(II)においてQは周期律表第III族元素を示すが、該元素の具体例としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウムなどを挙げることができ、アルミニウムが好ましい。

式(I)で表される希土類金属化合物のメタロセン型錯体の具体例としては、例えば、ビスベンタメチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム、メチルビスベンタメチルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム、クロロビスベンタメチルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム、又はヨードビスベンタメチルシクロベンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム。

ムなどが挙げられ、式(II)で表わされる希土類金属化合物のメタロセン型錯体の具体例としては、例えば、ジメチルアルミニウム ( $\mu$ -ジメチル) ピス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) サマリウムなどが挙げられる。

助触媒として用いられるイオン性化合物は、非配位性アニオンとカチオンとかなるものであれば特に限定されないが、例えば、上記希土類金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物などを挙げができる。非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ (フェニル) ボレート、テトラキス (モノフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ジフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロメチルフェニル) ボレート、テトラ (トリル) ボレート、テトラ (キシリル) ボレート、(トリフェニル, ペンタフルオロフェニル) ボレート、[トリス (ペンタフルオロフェニル), フェニル] ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレートなどが挙げられる。

カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げができる。カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ (メチルフェニル) カルボニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) カルボニウムカチオンを挙げができる。アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロ

ヘキシリアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げができる。

該イオン性化合物は、非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。例えば、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸として、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ などを用いることができ、これらを前記のイオン性化合物と組み合わせて用いてもよい。

助触媒として用いられるアルミノキサンとしては、例えば、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものを用いることができ、より具体的には、一般式 $(-Al(R')O-)_n$ で示される鎖状アルミノキサン又は環状アルミノキサンを用いることができる。上記式において、R'は炭素数1~10の炭化水素基であり、該炭化水素基はハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されていてもよい。nは重合度を示し、好ましくは5以上、より好ましくは10以上である。R'としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基などが挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられ、特に好ましいのはトリメチルアルミニウムである。トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムとの混合物を原料として用い

たアルミノキサンも好適に用いることができる。アルミノキサンをイオン性化合物と組み合わせて用いてもよい。

本発明の触媒組成物は、上記の成分(A)及び(B)を含み、さらに成分(C)として周期律表第I～III族元素の有機金属化合物を含んでいてもよい。有機金属化合物として、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。より具体的には、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、ネオペンチルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどを用いることができる。さらに、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機金属ハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機金属化合物を用いてもよい。これらの有機金属化合物を2種以上組み合わせて用いてもよい。

本発明の触媒組成物における上記成分(A)及び(B)の配合割合は、重合すべきモノマーの種類は反応の種類や条件に応じて適宜選択することが可能である。一般的には、希土類金属化合物とアルミノキサンとを含む組成物では、成分(A)：成分(B)（モル比）を1:1～1:10000、好ましくは1:10～1:1000、さらに好ましくは1:50～1:500程度にすることができる。希土類金属化合物とイオン性化合物とを含む組成物では、成分(A)：成分(B)（モル比）を1:0.1～1:10、好ましくは1:0.2～1:5、さらに好ましくは1:0.5～1:2程度にすればよい。また、成分(C)を含む触媒組成物では、希土類金属化合物と成分(C)との配合割合（モル比）は、例えば、1:0.1～1:1000、好ましくは1:0.2～1:500、さらに好ましくは1:

0.5～1:50 程度である。

本発明の重合方法で重合可能な共役ジエン化合物モノマーの種類は特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペントジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペントジエン、4-メチルペントジエン、又は2,4-ヘキサジエンなどを挙げることができ、これらのうち1,3-ブタジエンが好ましい。これらのモノマー成分を単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の重合方法で共重合可能な共役ジエン化合物モノマーの種類は特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペントジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペントジエン、4-メチルペントジエン、又は2,4-ヘキサジエンなどを挙げることができ、これらのうち1,3-ブタジエンが好ましい。これらのモノマー成分を単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の重合方法で共重合可能な芳香族ビニル化合物モノマーの種類も特に限定されない。例えば、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、ジメチルアミノエチルスチレン、ビニルトルエンなどが用いられる、これらのうちスチレンが好ましい。これらのモノマー成分を単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の重合方法は、溶媒の存在下又は非存在下のいずれで行なってもよい。溶媒を用いる場合には、溶媒が重合反応において実質的に不活性であり、モノマー及び触媒組成物に対して十分な溶解性を有していれば、その種類は特に限定されない。例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロヘンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエン等のハ

ロゲン化炭化水素が挙げられるが、これらのうち、トルエンが好ましい。また、溶媒を2種以上組み合わせて用いてよい。

本発明の重合方法における重合温度は、例えば-100~100°Cの範囲、好ましくは-50~80°Cの範囲である。重合時間は、例えば1分~12時間程度であり、好ましくは5分~5時間程度である。もっとも、これらの反応条件は、モノマーの種類や触媒組成物の種類に応じて、適宜選択することが可能であり、上記に例示した範囲に限定されることはない。重合反応が所定の重合率に達した後、公知の重合停止剤を重合系に加えて停止させ、次いで通常の方法に従い生成した重合体を反応系から分離することができる。

本発明の共役ジエンの重合方法により得られる重合体のミクロ構造におけるシス構造の含有量は、通常は80 mol%以上であり、好ましくは90 mol%以上、より好ましくは95 mol%以上、特に好ましくは98 mol%以上である。また、分子量分布に関しては、 $M_w/M_n$ が2.00以下、好ましくは1.80以下、より好ましくは1.60以下、さらに好ましくは1.40以下、特に好ましくは1.30以下である。

本発明の共重合方法により得られる共重合体のミクロ構造におけるシス構造の含有量は、通常は80 mol%以上、好ましくは90 mol%以上、特に好ましくは95 mol%以上であり、分子量 $M_n$ は10,000以上、好ましくは20,000以上、より好ましくは50,000以上、特に好ましくは100,000以上であり、分子量分布 $M_w/M_n$ は2.50以下、好ましくは2.00以下、より好ましくは1.80以下、特に好ましくは1.50以下である。また、本発明の共重合体は、モノマー組成が実質的にランダム性を示すランダム共重合体である。

本発明の重合体は、高い熱的特性（熱安定性等）と機械的特性（引張り弾性率、曲げ弾性率等）を有することが期待されるので、高分子材料として多様な用途に利用することが可能である。

### 実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれ

らの実施例に限定されるものではない。

実施例中のポリブタジエンのミクロ構造は、<sup>1</sup>H NMR および <sup>13</sup>C NMR により得られたピーク [<sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  4.8-5.0 (1,2-ビニルユニットの=CH<sub>2</sub>)、5.2-5.8 (1,4-ユニットの-CH=と1,2-ビニルユニットの-CH=)、<sup>13</sup>C NMR:  $\delta$  27.4 (1,4-シスユニット)、32.7 (1,4-トランスユニット)、127.7-131.8 (1,4-ユニット)、113.8-114.8 と 143.3-144.7 (1,2-ビニルユニット)] の積分比から算出し、スチレンの含有率は<sup>1</sup>H NMR により得られたピーク [ $\delta$  4.8-5.0 (ブタジエンの1,2-ビニルユニットの=CH<sub>2</sub>)、 $\delta$  5.2-5.8 (ブタジエンの1,4-ビニルユニットと1,2-ビニルユニットの-CH=)、及び $\delta$  6.3-7.3 (スチレンユニットの芳香環)] の積分比から算出した。また、重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、GPC によりポリスチレンを標準物質として用い求めた。

### 例 1

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した 30 ml 耐圧ガラスボトルに、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム [(Cp\*)<sub>2</sub>Sm(THF)<sub>2</sub>] (Cp\*: ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子) を 0.01 mmol 仕込み、トルエン 6 ml に溶解した。ついで、MMAO (東ソー・アクゾ社より販売されているトルエン可溶性アルミニノキサン) を Al/Sm=200 元素比となるように添加してボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを 1.5 g 仕込み、50°Cで 5 分間重合を行った。重合後、10 wt% の BHT [2,6-ビス(tert-ブチル)-4-メチルフェノール] を含むメタノール 10 ml を加えて反応を停止し、さらに大量のメタノール／塩酸混合溶媒で重合体を分離して 60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は 65 wt% であった。また、重合体のミクロ構造はシス含量が 98.8 mol% であり、数平均分子量は 401,000、 $M_w/M_n$  は 1.82 であった。

## 例 2

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した 30 ml 耐圧ガラスボトルに、メチルビスペンタメチルシクロペニタジエニルテトラヒドロフランサマリウム [ $(Cp^*)_2SmMe(THF)$ ] を 0.01 mmol 仕込み、トルエン 6 ml に溶解した。ついで MMAO を Al/Sm=200 元素比となるように添加してボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを 1.5 g 仕込み、50°Cで 15 分間重合を行った。重合後、10wt% の BHT を含むメタノール 10ml を加えて反応を停止し、さらに大量のメタノール／塩酸混合溶媒で重合体を分離して 60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は 86 wt% であった。重合体のミクロ構造はシス含量が 98.0 mol% であり、数平均分子量は 1,260,000、Mw/Mn は 1.69 であった。

## 例 3

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した 30 ml 耐圧ガラスボトルに、ビスペンタメチルシクロペニタジエニルビスティラヒドロフランサマリウム [ $(Cp^*)_2Sm(THF)_2$ ] を 0.01 mmol 仕込み、トルエン 6 ml に溶解した。ついでトリイソブチルアルミニウム 0.1 mmol、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート ( $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ ) 0.01 mmol を添加してボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを 1.5 g 仕込み、50°Cで 10 分間重合を行った。重合後、10wt% の BHT を含むメタノール 10 ml を加えて反応を停止し、さらに大量のメタノール／塩酸混合溶媒で重合体を分離して 60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は 78 wt% であった。重合体のミクロ構造はシス含量が 95.0 mol% であり、数平均分子量は 263,000、Mw/Mn は 1.34 であった。

## 例 4

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した 30 ml 耐圧ガラスボトルに、ジメチルアルミニウム（ $\mu$ -ジメチル）ビス（ペンタメチルシクロペニタジ

エニル) サマリウム $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$ を 0.01 mmol 仕込み、トルエン 6 ml に溶解した。ついでトライソブチルアルミニウム 0.03 mmol、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート $(\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ 0.01 mmol を添加してボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを 1.5 g 仕込み、50°Cで 5 分間重合を行った。重合後、10wt%の BHT を含むメタノール 10 ml を加えて反応を停止し、さらに大量のメタノール／塩酸混合溶媒で重合体を分離して 60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は 94 wt%であった。重合体のミクロ構造はシス含量が 90.0 mol%であり、数平均分子量は 429,500、Mw/Mn は 1.56 であった。

#### 例 5

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した 30 ml 耐圧ガラスボトルに、ジメチルアルミニウム(μ-ジメチル)ビス(ベンタメチルシクロペントジエニル) サマリウム $[(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]$ (Cp $^*$ : ベンタメチルシクロペントジエニル配位子)を 0.03 mmol 仕込み、トルエン 1 ml に溶解した。ついで、トライソブチルアルミニウム 0.09 mmol、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート $(\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ 0.03 mmol を添加してボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを 0.97 g、スチレンを 1.4 ml 仕込み、50°Cで 30 分間重合を行った。重合後、10 wt%の BHT [2,6-ビス(tert-ブチル)-4-メチルフェノール] を含むメタノール 10 ml を加えて反応を停止し、さらに大量のメタノール／塩酸混合溶媒で重合体を分離して 60°Cで真空乾燥した。得られた重合体の収率は 21 wt%であった。また、重合体中のスチレン含有率は 4.6 mol%であり、ブタジエンユニットのミクロ構造はシス含量が 94.6 mol%であり、数平均分子量は 101,000、Mw/Mn は 1.41 であった。

#### 例 6

1,3-ブタジエンを 0.81 g、スチレンを 1.7 ml 仕込み、50°Cで 1 時間重合を行

う以外は、例 5 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の収率は 22 wt% であった。また、重合体中のスチレン含有率は 7.2 mol% であり、ブタジエンユニットのミクロ構造はシス含量が 95.1 mol% であり、数平均分子量は 78,600、Mw/Mn は 1.59 であった。

#### 例 7

1,3-ブタジエンを 0.65 g、スチレンを 2.0 ml 仕込み、50°Cで 6 時間重合を行う以外は、例 5 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の収率は 20 wt% であった。また、重合体中のスチレン含有率は 11.4 mol% であり、ブタジエンユニットのミクロ構造はシス含量が 91.7 mol% であり、数平均分子量は 73,900、Mw/Mn は 1.69 であった。

#### 例 8

1,3-ブタジエンを 0.49 g、スチレンを 2.4 ml 仕込み、50°Cで 12 時間重合を行う以外は、例 5 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の収率は 23 wt% であった。また、重合体中のスチレン含有率は 19.1 mol% であり、ブタジエンユニットのミクロ構造はシス含量が 87.4 mol% であり、数平均分子量は 38,700、Mw/Mn は 1.75 であった。

#### 例 9

1,3-ブタジエンを 0.32 g、スチレンを 2.8 ml 仕込み、50°Cで 50 時間重合を行う以外は、例 5 と同様の方法で重合体を得た。得られた重合体の収率は 21 wt% であった。また、重合体中のスチレン含有率は 33.2 mol% であり、ブタジエンユニットのミクロ構造はシス含量が 80.3 mol% であり、数平均分子量は 23,400、Mw/Mn は 2.23 であった。例 5 から例 9 についての結果を下記の表 1 に示す。

表 1

St 仕込量 (mol%)	重合 時間 (h)	収率 (%)	ミクロ構造			St 含 有率 (%)	Mw	Mn	Mw/Mn
			1,4- cis(%)	1,4- trans(%)	1,2- (%)				
40	0.5	21	94.6	4.4	1.0	4.6	142,000	101,000	1.41
50	1	22	95.1	3.9	1.0	7.2	124,800	78,600	1.59
60	6	20	91.7	7.2	1.1	11.4	124,200	73,900	1.69
70	12	23	87.4	11.7	0.9	19.1	67,800	38,700	1.75
80	50	21	80.3	18.7	1.0	33.2	52,200	23,400	2.23

### 産業上の利用可能性

本発明の触媒組成物を用いて共役ジエンの重合を行うと、ミクロ構造におけるシス 1,4-構造の含量が極めて高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造することができる。また、本発明の触媒組成物を用いて、共役ジエンと芳香族ビニル化合物とから、ミクロ構造におけるシス 1,4-構造の含量が高く、かつ高分子量で狭い分子量分布を有するランダム共重合体を製造することができる。

## 請求の範囲

1. 共役ジエンの重合のための触媒組成物であって、下記の成分：

(A) 希土類金属化合物のメタロセン型錯体、及び  
(B) 非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサン  
を含む組成物。

2. メタロセン型錯体がサマリウム錯体である請求の範囲第1項に記載の触媒組成物。

3. イオン性化合物がトリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである請求の範囲第1項又は第2項に記載の触媒組成物。

4. さらに周期律表第I～III族元素の有機金属化合物を含む請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載の触媒組成物。

5. 希土類金属化合物のメタロセン型錯体を含む共役ジエンの重合用触媒と共にもちいるための助触媒であって、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサンを含む助触媒。

6. 請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載の触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合する方法。

7. 請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載の触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合することにより得ることができる重合体。

8. ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が80 mol%以上であり、分子量分布がMw/Mnが2.00以下である請求の範囲第7項に記載の重合体。

9. ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が80 mol%以上であり、分子量分布Mw/Mnが2.00以下である共役ジエン重合体。

10. 共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合のための触媒組成物であって、下記の成分：

- (A) 希土類金属化合物のメタロセン型錯体、及び
- (B) 非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサン

を含む組成物。

11. メタロセン型錯体がサマリウム錯体である請求の範囲第10項に記載の触媒組成物。

12. イオン性化合物がトリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアミニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである請求の範囲第10項又は第11項に記載の触媒組成物。

13. さらに周期律表第I～III族元素の有機金属化合物を含む請求の範囲第10項ないし第12項のいずれか1項に記載の触媒組成物。

14. 希土類金属化合物のメタロセン型錯体を含む共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合用触媒と共にもちいるための助触媒であって、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサンを含む助触媒。

15. 請求の範囲第10項ないし第13項のいずれか1項に記載の触媒組成物の存在下で共役ジエンと芳香族ビニル化合物とを共重合する方法。

16. 請求の範囲第10項ないし第13項のいずれか1項に記載の触媒組成物の存在下で共役ジエンと芳香族ビニル化合物とを共重合することにより得ることができる共重合体。

17. ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が80 mol%以上であり、分子量分布 Mw/Mn が2.00以下である請求の範囲第16項に記載の共重合体。

18. 共役ジエンと芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体であって、ミクロ構造におけるシス1,4-構造の含有量が80 mol%以上であり、分子量が10,000以上

であり、分子量分布  $M_w/M_n$  が 2.50 以下である共重合体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01188

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> , C08F 4/54, C08F 4/52, C08F 136/06, C08F 236/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> , C08F 4/00-4/82, C08F 36/00-36/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 CAS ONLINE

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Polymer Bulletin, Vol.40, No.6 (1998) (Berlin), Liqiang Cui et al., "Preliminary investigations on polymerization catalysts composed of lanthanocene and methylaluminoxane", p729-734	1,2,5-11 14-18
X	JP, 10-324707, A (Bayer Aktiengesellschaft), 08 December, 1998 (08.12.98), Claims; Par. Nos. 0013, 0025 to 0033 & EP, 878489, A1 & DE, 19720171, A1 & CA, 2237369, A	1-9
Y		10-18
X	Chemical Abstracts, Vol.126, No.17, (1997), Cui Liqiang et al., "Study on polymerization catalysts composed of lanthanocene and methylaluminoxane", Abstract No.225597v&Hecheng Xiangjiao Gongye, Vol.20, No.2, (1997), p79-82 (Ch)	1,2,5-11 14-18
X	JP, 6-41232, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 15 February, 1994 (15.02.94), Claims; Par. Nos. 0016, 0018 to 0020, (Family: none)	1,2,4-11, 13-18
X	JP, 8-245711, A (SHOWA DENKO K.K.),	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 10 April, 2000 (10.04.00)

Date of mailing of the international search report  
 18.04.00

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01188

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	24 September, 1996 (24.09.96), Claims; Par. Nos. 0013, 0014, (Family: none)	1,2,4-9
PX	JP, 6-256419, A (SHOWA DENKO K.K.), 13 September, 1994 (13.09.94), Claims; Par. Nos. 0021 to 0025, (Family: none)	1-18
A	Macromolecules, Vol.32, No.26, (1999), Kaita Shojiro et al. "Stereospecific Polymerization of 1,3-Butadiene with Samarocene-Based Catalysts", p9078-9079	1-18
	Chemical Abstracts, Vol.101, (1984), Yu. Guangqian et. al, "Stereospecific polymerization of diolefin in the presence of a new type of catalytic system based on cyclopentadienyl dichlorides of the lanthanides", Abstract No.91491d& Kexue To-ngebao (Foreign Lang. Ed.), Vol.29, No.3, (1984), p421-422	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/54, C08F 4/52, C08F 136/06, C08F 236/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/00-4/82, C08F 36/00-36/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Polymer Bulletin, Vol. 40, No. 6 (1998) (Berlin), Liqiang Cui et al "Preliminary investigations on polymerization catalysts composed of lanthanocene and methylalumininoxane", p729-734	1, 2, 5-11 14-18
X Y	J P, 10-324707, A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト) 8. 12月. 1998 (08. 12. 98) 特許請求の範囲、0013, 0025-0033段落&EP, 878489, A 1&DE, 19720171, A1&CA, 2237369, A	1-9 10-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 04. 00

国際調査報告の発送日

18.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小出 直也

印

4 J 9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C(続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	Chemical Abstracts, Vol. 126, No. 17, (1997), Cui Liqiang et al, "Study on polymerization catalysts composed of lanthanocene and methylaluminoxane", 要約番号225597v&Hecheng Xiangjiao Gongye, Vol. 20, No. 2, (1997), p79-82 (Ch)	1, 2, 5-11 14-18
X	J P, 6-412332, A (出光興産株式会社) 15. 2月. 1994 (15. 02. 94) 特許請求の範囲、 0 016, 0018-0020段落を参照 (ファミリーなし)	1, 2, 4-11, 13-18
X	J P, 8-245711, A (昭和電工株式会社) 24. 9月. 1996 (24. 09. 96) 特許請求の範囲、 0 013, 0014段落を参照 (ファミリーなし)	1-9
X	J P, 6-256419, A (昭和電工株式会社) 13. 9月. 1994 (13. 09. 94) 特許請求の範囲、 0 021-0025段落を参照 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9
P X	Macromolecules, Vol. 32, No. 26, (1999), Kaita Shojiro et al "Stereospecific Polymerization of 1,3-Butadiene with Samarcene-Based Catalysts", p9078-9079	1-18
A	Chemical Abstracts, Vol. 101, (1984), Yu. Guangqian et. al, "Stereospecific polymerization of diolefin in the presence of a new type of catalytic system based on cyclopentadienyl dichlorides of the lanthanides", 要約番号91491d& Kexue Tongbao (Foreign Lang. Ed.), Vol. 29, No. 3, (1984), p421-422	1-18